ÜBER

NITRO- UND SULFODERIVATE

DES

BIBROMCYMOL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

THEODOR MEYER

AUS EVERLOH (HANNOVER).

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1881.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0140

Seiner lieben Mutter

in

dankbarer Liebe

gewidmet

vom

Verfasser.

Die Darstellung eines zweifach gebromten Para-Cymol (Para-Normalpropyl-Methyl-Benzol) geschah zuerst durch Wimmel,[1]) welcher dasselbe aus dem Cymol durch direkte Einwirkung der berechneten Menge Brom bei Gegenwart von Jod als eine im ganz reinen Zustande farb- und geruchlose Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,59, die bei 274° C. siedet, erhielt. Es ist dies das einzige bisher dargestellte Bibromcymol, während die Theorie vier derartige Verbindungen voraussieht. Von andern Halogensubstitutionsprodukten des Cymol sind noch bekannt: ein Monobrom-, ein Monochlor- und zwei Bichlorcymole.

Zum Zweck einer näheren Charakterisirung der neuen Verbindung wurde nun von Claus und Wimmel[2]) das Verhalten derselben gegen oxydirende Agentien studirt; eine Reaction, die von um so höherem Interesse ist, als die Oxydation halogenisirter Cymole unter bestimmten Umständen, wie v. Gerichten[3]) nachgewiesen hat, in ganz anderer Richtung verlaufen kann, als die der Cymole selbst. Und so erhielten denn Claus und Wimmel bei der Oxydation mit Salpetersäure je nach der Dauer der Einwirkung Bibromterephtalsäure, Bibromtoluylsäure und eine Bibromcymolsäure, in welcher der Cymolkern ganz unversehrt geblieben und nur eine CH_3-Gruppe der einen Seitenkette, — welcher, ist noch nicht

[1]) Berl. Ber. 1880 S. 902.
[2]) Berl. Ber. 1880 S. 902.
[3]) Berl. Ber. 1878 S. 364.

mit Bestimmtheit festgestellt, — zu Carboxyl oxydirt ist. Dieselbe Säure wurde auch bei der Oxydation mittelst Chromsäure in Eisessiglösung erhalten.

Die Frage, welche von den vier theoretisch möglichen Stellungen der Bromatome unserer Verbindung zukommt, konnte durch diese übrigens so interessanten Untersuchungen nicht endgültig entschieden werden, es musste dazu ein anderer Weg eingeschlagen werden, und aus diesem Gesichtspunkt unternahm ich auf Veranlassung von Herrn Professor Claus das Studium der bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure, sowie von rauchender Schwefelsäure auf das Bibromcymol auftretenden Produkte, in der Hoffnung, so dem gestellten Ziele näher zu treten.

Entsprach das Ergebniss der Untersuchungen in dieser Richtung nicht der Erwartung, so erhielt ich doch in mehrfacher anderer Hinsicht Resultate, welche ich für werthvoll genug halten darf, um sie in Folgendem niederzulegen.

Darstellung des Bibromcymol.

Als Ausgangsmaterial verwandte ich Kamphercymol aus der Kahlbaum'schen Fabrik in Berlin, welches den richtigen Siedepunkt von 174—175° C. zeigte. Das Bibromcymol wurde daraus ganz nach dem von Wimmel angegebenen Verfahren gewonnen, und es bleibt mir bezüglich dessen nur noch Weniges zu bemerken.

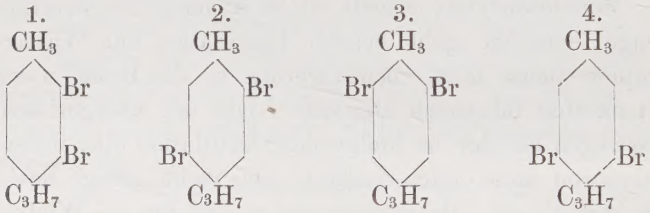
Monobromcymol erhielt ich in kaum nennenswerther Menge; dasselbe geht bei der Destillation mit Wasserdämpfen zuerst über, ebenso werden die das Brom in den Seitenketten führenden Derivate leicht mit übergerissen, wesswegen bei der nachfolgenden Destillation über festem Aetznatron diese ersten Antheile eine recht heftige Reaktion veranlassen. Dahingegen erwies sich der bei Weitem grösste, später übergegangene Theil als schon im Wesentlichen reines Bibromcymol, denn bei der Rektifikation stieg der Quecksilberfaden von 190° direkt bis auf 260° C. So wurde es mir nicht schwer, reines Bibromcymol vom constanten Siedepunkt 273—275° C. zu erhalten.

Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 400 Gr. Cymol, die in vier Portionen bromirt wurden, 580 Gr., d. h. 67% von der theoretischen Ausbeute.

Nitrirung des Bibromcymol.

Bevor ich zur Beschreibung meiner Versuche und deren Resultate selbst übergehe, sei mir eine kurze theoretische Betrachtung gestattet.

A priori betrachtet sind **vier** Arten der Stellung der Bromatome bei aromatischer Bindungsweise im Cymolkern denkbar, nämlich:



Für die ersten beiden Verbindungen sind nun, wie einleuchtet, je **2** isomere Mononitroderivate, für die letzten beiden nur je **ein** solches theoretisch möglich, während in allen 4 Fällen je **ein** Binitroderivat denkbar ist.

Hierauf fussend gedachte ich wenigstens einen Schritt zur Entscheidung der Stellungsfrage des Bibromcymol weiter gelangen zu können; wir werden im Weiteren sehen, dass und warum dies nicht gelang.

Um zunächst darüber klar zu werden, welche Säure zum Nitriren die geeignetste sei, wie auch um zu erfahren, ob bei verschiedener Art der Nitrirung immer dieselben oder verschiedene Produkte entstehen, stellte ich zwei dahin schlagende Versuche an:

1. Versuch. 20 Gr. Bibromcymol wurden mit etwa dem achtfachen Volum rauchender Salpetersäure allein

übergossen. Die Einwirkung war sehr schwach, ich suchte dieselbe daher durch mehrtägiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu steigern; alsdann liess ich erkalten, dekantirte die salpetersaure Lösung von dem am Boden befindlichen gelben Oel ab und versetzte sie mit viel Wasser; dadurch wird ein Oel gefällt, welches beim Stehen allmälig in den krystallinischen Zustand übergeht, während aus der sauren Flüssigkeit einige schöne haarförmige Nadeln auskrystallisiren. Eine Probe des Krystallinischen, in Salpetersäure gelöst und mit Wasser gefällt, ging ebenfalls zum Theil in diese Krystallform über. Alles miteinander vereinigt und aus Weingeist umkrystallisirt, zeigte einen Schmelzpunkt von 88° C.

Das noch unangegriffene gelbe Oel behandelte ich von Neuem mit rauchender Salpetersäure und zwar, um durch höhere Temperatur die Reaktion noch mehr zu beschleunigen, im Sandbade. In der Hitze löste sich das Oel vollkommen auf, schied sich aber beim Erkalten grösstentheils unverändert wieder aus, während nur ein geringer Theil fest wurde. Nach etwa 8 Tagen endlich dekantirte ich die Lösung von dem Ausgeschiedenen ab (α), fällte sie mit Wasser (β), und reinigte beide Theile für sich durch anhaltendes Waschen erst mit Wasser, dann mit Kaliumcarbonatlösung, um die durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure wahrscheinlich nebenbei gebildeten Säuren zu extrahiren. Durch diese Behandlung erhielt ich α recht schön fest und krystallinisch, während β weich und plastisch blieb; nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist zeigte α den Schmelzpunkt 108—115° C., β hingegen 133—135° C. und nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Petroleumäther 140—141° C.

Die zum Auslaugen der Nitroprodukte benutzte Kaliumcarbonatlösung schied nach dem Einengen und Versetzen mit Salzsäure eine gelblichweisse Trübung aus,

aus welcher sich ein schmierig-zäher Körper absetzte, der sich nicht wohl reinigen liess.

2. Versuch. 25 Gr. Bibromcymol wurden in ein Gemisch von 50 Gr. englischer, 50 Gr. Nordhäuser rauchender Schwefelsäure und 100 Gr. rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Reaktion war anfangs schon in der Kälte eine recht starke, liess aber sehr bald nach, worauf ich auf dem Wasserbad etwa 10 Stunden lang erwärmte. Nach dieser Zeit hatte sich die Substanz vollständig in eine feste gelblichweisse Masse (α) umgewandelt. Beim Verdünnen der überstehenden Flüssigkeit mit Wasser fiel noch eine verhältnissmässig geringe Menge (β) aus. Beide wurden für sich wie beim 1. Versuch durch Waschen mit Wasser und Kaliumcarbonatlösung gereinigt.

Der durch letztere Flüssigkeit gewonnene Auszug schied nach dem Einengen auf geringes Volum ein gelbes krystallinisches Pulver aus, das, auf dem Platinblech erhitzt, verpuffte. In wenig Wasser gelöst und stehen gelassen, krystallisirte es in recht hübschen gelben Krystallen wieder aus. Es ist dieser Körper jedenfalls das Kaliumsalz einer aus dem Bibromcymol durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure entstandenen nitrirten Säure. Ich musste jedoch auf eine eingehendere Untersuchung dieses Körpers vor der Hand verzichten, weil dieselbe nicht in das Bereich meiner Arbeit gehört.

Durch fraktionirtes Krystallisirenlassen bekam ich aus β eine reine Substanz vom Schmelzpunkt 141°, aus α neben einem geringen Theil von demselben Schmelzpunkt hauptsächlich eine Substanz, deren Schmelzpunkt constant bei 114—116° C. zu liegen schien, durch Umkrystallisiren aus Alkohol wenigstens nicht mehr erhöht werden konnte.

Ich musste hiernach annehmen, dass wesentlich zwei Nitrokörper, einer vom Schmelzpunkt 116° C., der andere vom Schmelzpunkt 141° C. gebildet seien, und unternahm von diesem Gesichtspunkte aus eine Brombestimmung der beiden Substanzen.

Dieselben wurden ausgeführt durch Glühen mit Aetzkalk und Fällen und Wägen als AgBr, wobei von vornherein ein geringes Zuviel erwartet werden durfte, da ja beim Glühen von stickstoffhaltigen Substanzen mit Aetzkalk immer kleine Mengen Cyancalcium gebildet werden.

0,2567 Gr. Substanz vom Schmelzpunkt 141° C. gab 0,2901 Gr. AgBr, entsprechend 0,1234 Gr. Br, oder einem Bromgehalt von 48,07%;

0,2809 Gr. der bei 116° C. schmelzenden Substanz gab 0,3236 Gr. AgBr, entsprechend 0,1377 Gr. oder 49,02% Br.

Gefunden:		Berechnet auf
Schmpkt. 141.	Schmpkt. 116.	Mononitrobibromcymol.
48,07% Br;	49,02% Br;	47,46% Br.

Ich schloss daher aus den beiden angestellten Versuchen: 1) dass die Reaktion bei Anwendung von Salpetersäure allein in demselben Sinne verläuft, wie bei Anwendung von Salpeter-Schwefelsäure, dass aber im ersten Fall die Einwirkung eine bedeutend langsamere ist und viel mehr harzige, verunreinigende Produkte nebenbei entstehen, dass also Salpeter-Schwefelsäure vorzuziehen ist; 2) dass als Produkte der Nitrirung zwei isomere Mononitrobibromcymole vom Schmelzpunkt 114 — 116° und 141° C. entstehen.

Im Verlauf der weiteren Untersuchungen gestaltete sich jedoch die Sachlage wesentlich anders. Der Grund davon lag theils darin, dass ich mit bedeutend grösseren Mengen arbeitete, theils, — und besonders —, darin, dass ich zum fraktionirten Krystallisiren nicht mehr wie vorhin Weingeist, welcher durchaus ungeeignet ist, sondern Petroleumäther und Eisessig anwandte. Es wurden so drei Produkte gewonnen, ein bei 142°, ein bei 149° und endlich noch ein drittes bei 89° C. schmelzendes. Ein bestimmtes Verfahren zu ihrer Isolirung aus der Rohnitro-

masse kann ich natürlich nicht angeben, habe indess folgenden Gang als bewährt befunden:

Das Bibromcymol wurde in Portionen von je etwa 100 Gr. allmälig in die achtfache Menge Salpeterschwefelsäure von dem oben angegebenen Mischungsverhältniss unter Abkühlung durch kaltes Wasser einfliessen gelassen. Das Kühlen ist beim Beginn der Reaktion dringend geboten, da dieselbe sonst unter reichlicher Entwickelung rother Dämpfe sich sogar bis zum Sieden der Flüssigkeit steigert und schmierige Nebenprodukte entstehen. Nach 15 Minuten etwa konnte mit Kühlen nachgelassen werden und nach weiteren 15 Minuten war es bereits nothwendig, durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Einwirkung zu fördern. Nach 2—3stündigem Erwärmen schien der Process beendet zu sein, und ich liess den Kolben über Nacht in der Kälte stehen. Die Substanz war dann fast vollkommen in eine gelbweisse feste Masse umgewandelt, der nur noch wenig Oel anhaftete. Ich filtrirte den festen Körper über Glaswolle ab, trennte das mit durchgelaufene Oel von der Säure und behandelte es von Neuem einige Zeit mit frischer Säure, wodurch es gleichfalls fest wurde. In der Salpeter-Schwefelsäure bleibt eine kaum nennenswerthe Menge des Nitroproduktes gelöst, während die Löslichkeit in rauchender Salpetersäure allein erheblich grösser ist.

Die vereinigte Rohnitromasse, von welcher ich etwa 94% der theoretischen Ausbeute erhielt, wird nun nach mehrmaligem Abwaschen mit Wasser sehr zweckmässig ein paar Stunden lang einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es gehen dabei die noch anhaftenden öligen Produkte mit über, während die Nitrokörper, die in dem siedenden Wasser schmelzen, nur in äusserst geringer Menge mit Wasserdampf flüchtig sind. Nach dieser Behandlung folgt ein sorgfältiges Auswaschen der wieder erstarrten und gröblich zerstossenen Rohnitromasse mit

Kaliumcarbonatlösung, um die nebenbei gebildeten Säuren und harzartigen verunreinigenden Körper zu entziehen. Man wäscht so lange aus, als die Lösung noch gelb gefärbt wird.

Die letzte Phase der Reinigung, die der Körper zu durchlaufen hat, ist dann endlich ein Umkrystallisiren aus Alkohol. Ich bekam dadurch ein Produkt vom durchschnittlichen Schmelzpunkt 100—104° C., und aus der Mutterlauge hiervon ein gelbes Oel, das beim längeren Stehen zum Theil fest wurde und dann zwischen Fliesspapier abgepresst wurde. Auch durch Destilliren mit Wasserdampf kann man dieses ölige Produkt, welches durch die qualitative Analyse als brom- und stickstoffhaltig erkannt wurde und also nichts anderes als stark verunreinigtes Nitroprodukt ist, fest und rein erhalten, die Ausführung dieser Operation würde aber aus dem oben angeführten Grunde ausserordentlich viel Zeit in Anspruch nehmen.

Zum fraktionirten Umkrystallisiren der rein gewonnenen Masse benutzt man im Anfang am Vortheilhaftesten Petroleumäther; die Löslichkeit der Nitrokörper darin ist keine grosse, etwa nur ein Drittheil so gross, wie die in Weingeist, und es ist daher selbstredend, dass aus Mangel an hinreichend grossen Gefässen diese Operation in mehreren Portionen ausgeführt werden musste. Das Nitroprodukt wurde mit einer zur vollkommenen Auflösung unzureichenden Menge Petroleumäther auf dem Wasserbade unter stetem Umrühren erwärmt und die Lösung darauf heiss abgegossen und krystallisiren gelassen, dann von den ausgeschiedenen Krystallen, — winzigen, fest an die Wandungen des Gefässes angesetzten spitzen Nädelchen —, die Mutterlauge wieder abgegossen, bis auf ein geringes Volum abdestillirt und wieder krystallisiren gelassen. Es krystallisirte hier ein Produkt aus, welches sich von den andern schon durch sein Aeusseres unter-

schied, — weissere Farbe, grössere Härte, Krystalle warzenförmig, meist krustenartig abgesetzt.

Es wurden also durch dies Verfahren zunächst drei verschiedene Fraktionen erhalten, deren Schmelzpunkte bezw. innerhalb der Grenzen 134 — 141°, 112 — 124°, 122—132° C. lagen. Die erste Fraktion lieferte dann bei weiterem Umkrystallisiren reines Produkt vom constanten Schmelzpunkt 142—142,5° C. Die zweite Fraktion lieferte beim fortgesetzten Fraktioniren zum Theil denselben Körper, zum Theil, nämlich in letzter Fraktion, wieder ein rein weisses Produkt vom Schmelzpunkt 122—128° C. Dieses endlich wurde mit der oben erhaltenen dritten Fraktion vereinigt und aus Eisessig, in welchem die Löslichkeit eine ausserordentlich grosse ist, fraktionirt, da dieser erfahrungsgemäss hier bessere Dienste leistet als Petroleumäther. Es wurde daraus noch ein geringer bei 142° und ein grösserer bei 149° C. schmelzender Theil erhalten.

Endlich bekam ich aus dem schmierigen Produkt, das beim Umkrystallisiren aus Alkohol sich aus der Mutterlauge ausgeschieden hatte, beim fraktionirten Krystallisiren ausser den übrigen Körpern eine sehr geringe Menge eines lichtgelben, aus Petroleumäther wie aus Alkohol und aus Eisessig in prachtvollen, langen, zuweilen excentrisch gruppirten Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 89° C.

Analyse der drei Nitrokörper.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen geschahen durch Verbrennen der Substanz mit chromsaurem Blei bei vorgelegter Kupferspirale; die Brombestimmungen durch Glühen mit chlorfreiem Aetzkalk, Fällen und Wägen als AgBr; der Stickstoff endlich wurde nach der von Salkowsky verbesserten volumetrischen Methode durch Ver-

brennen der Substanz mit Kupferoxyd, und Auffangen über Kalilauge bestimmt.

I. Nitrokörper vom Schmelzpunkt 149° C.

1. Angewandte Substanz = 0,2108 Gr.:
   CO_2 = 0,2419 Gr.; C = 0,06597 Gr. = **31,30**% C.
   H_2O = 0,0676 Gr.; H = 0,0057 Gr. = **3,55**% H.
2. Angewandte Substanz = 0,1305 Gr., Barometerstand = 737 mm., Temperatur = 18° C.:
   N = 9,0 cbcm. = 0,01008 Gr. = **7,72**% N.
3. Angewandte Substanz = 0,2957 Gr., Barometerstand = 738 mm., Temperatur = 15° C.:
   N = 21,1 cbcm. = 0,02375 Gr. N = **8,11**% N.
4. Angewandte Substanz = 0,1547 Gr.:
   AgBr = 0,1540 Gr.; Br = 0,0655 Gr. = **42,34**% Br.

Ein Versuch, eine zweite Brombestimmung nach Carius' Methode durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im zugeschmolzenen Rohr vorzunehmen, scheiterte an der enormen Beständigkeit der Verbindung, die selbst bei einer Temperatur von 280° C. nur in sehr geringem Maasse zersetzt wurde.

Die obigen Analysen entsprechen der Zusammensetzung des Binitrobibromcymol:

Berechnet auf Binitrobibromcymol:		Gefunden:	
C	31,42%	31,30%	
H	2,62 „	3,55 „	
N	7,33 „	7,72 „	8,11%
Br	41,88 „	42,34 „	

Das Binitrobibromcymol stellt ein rein weisses, stärkemehlähnliches Pulver dar, welches in undeutlichen warzenartigen Formen krystallisirt. Nur durch Erhitzen seiner Lösung in ammoniakalischem Weingeist im zugeschmol-

zenen Rohr wurde es beim Erkalten in kurzen spitzen Nadeln erhalten.

II. Nitrokörper vom Schmelzpunkt 142° C.

1. Angewandte Substanz = 0,3338 Gr.:
   CO_2 = 0,3065 Gr.; C = 0,8318 Gr. = **24,92**% C.
   H_2O = 0,0670 Gr.; H = 0,0073 Gr. = **2,20**% H.
2. Angewandte Substanz = 0,3487 Gr.:
   CO_2 = 0,3166 Gr.; C = 0,08635 Gr. = **24,77**% C.
   H_2O = 0,0930 Gr.; H = 0,01033 Gr. = **2,96**% H.
3. Angewandte Substanz = 0,1896, Luftdruck = 742 mm. Quecksilbersäule, Temperatur = 20° C.:
   N = 13,4 cbcm. = 0,01496 Gr. = **7,89**% N.
4. Angewandte Substanz = 0,3072, Luftdruck = 739 mm., Temperatur = 18° C.:
   N = 23,3 cbcm. = 0,02629 Gr. = **8,55**% N.
5. Angewandte Substanz = 0,2567 Gr.:
   AgBr = 0,2901 Gr.; Br = 0,1234 = **48,07**% Br.
6. Angewandte Substanz = 0,1693 Gr.:
   AgBr = 0,1899 Gr.; Br = 0,0808 Gr. = **47,73**% Br.

Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, stimmen diese Analysen mit Ausnahme der Brombestimmungen auffallenderweise nicht auf Mononitrobibromcymol:

Berechnet für Mononitrobibromcymol:		Gefunden:	
C	35,61%	24,92%	24,77%
H	3,26 „	2,20 „	2,92 „
N	4,16 „	7,89 „	8,55 „
Br	47,76 „	48,07 „	47,73 „

Dividiren wir den durchschnittlichen gefundenen Procentgehalt an Kohlenstoff, Stickstoff und Brom durch die betreffenden Atomgewichte, so bekommen wir das Verhältniss:

C 24,8 : 12 = 20,7
N 8,2 : 14 = 5,9
Br 47,5 : 80 = 5,9.

Nun muss der Körper aber, da er aus einem im Kern zweifach gebromten entstanden ist, nothwendig 2 Atome Brom enthalten, es muss daher 5,9 = 2 gesetzt und das Verhältniss durch $\frac{5,9}{2} = 2,95$ dividirt werden. So gelangen wir zu der Proportion:

C : N : Br = 7 : 2 : 2,

und müssen also eine Verbindung vom Kohlenstoffkern C_7 annehmen.

In der That stimmen die Analysen auf ein Binitrobibromtoluol:

Berechnet auf Binitrobibromtoluol:	Gefunden:	
C 24,71%	24,92%	24,77%
H 1,18 „	2,20 „	2,96 „
N 8,24 „	7,89 „	8,55 „
Br 47,06 „	48,07 „	47,73 „

Eine weitere Bestätigung der Annahme, dass der Körper Binitrobibromtoluol sei, geben die Analysen der aus ihm durch Einwirkung von Anilin erhaltenen Anilinverbindung. (S. Seite 24.)

Es ergibt sich also aus dem Vorhergehenden der interessante Schluss, dass bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure ein Theil des Bibromcymol's zweifach nitrirt wird, während in einem andern Theil, abgesehen von dem gleichen Vorgang, die Propylgruppe glatt, d. h. ohne Bildung einer Carboxylgruppe, wegoxydirt wird und an deren Stelle ein Wasserstoffatom oder wahrscheinlicher die eine Nitrogruppe tritt. Ich stellte, um dies zu beweisen, einen kleinen Versuch an:

2—3 Gr. Bibromcymol wurden allmälig in einen Fraktionskolben, der das zum Nitriren bestimmte Säuregemisch enthielt, unter schwachem Erwärmen einfliessen gelassen. Die auftretenden Gase wurden, um das lästige Stickoxyd zu entfernen, durch ein mit angefeuchteten Eisenvitriolstücken gefülltes U-Rohr und dann in Barytwasser geleitet. Es entstand, als die Reaktion beendet und kohlensäurefreie Luft durch den Apparat gesaugt war, der Voraussetzung gemäss ein bedeutender Niederschlag von Bariumcarbonat.

Auch ein Versuch, das Binitrobibromtoluol durch Oxydation mittelst Chromsäure in Eisessiglösung in die ihm entsprechende Binitrobibrombenzoësäure überzuführen, möge hier noch kurz erwähnt sein. Derselbe lieferte kein positives Resultat. Es trat zwar Kohlensäureentwicklung ein, doch wurde der weitaus grösste Theil der angewandten Substanz unverändert wieder gewonnen; und es beweist das also nur, dass keine glatte Reaktion eintritt, sondern ein geringer Theil des Körpers gleich vollständig verbrannt wird.

Das Binitrobibromtoluol krystallisirt in sehr kleinen spitzen Nädelchen, die einen Stich in's Gelbe haben; unter gewissen Verhältnissen wurde es jedoch auch in Prismen von 1—2^{cm} Länge und 0,5—1^{mm} Dicke, und zwar aus essigsaurer Lösung erhalten. Es sublimirt in sehr dünnen kleinen Blättchen schon langsam bei 105—110° C. Gleich dem Nitrobromcymol ist es ausser in Wasser in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich.

Durch Natriumamalgam wird dem Binitrobibromtoluol in alkoholischer Lösung das Brom als Bromnatrium entzogen, und es entsteht ein brauner noch nicht näher untersuchter Körper; das Binitrobibromcymol hingegen scheint durch Natriumamalgam nicht angegriffen zu werden: es trat weder Farbenveränderung ein, noch war im

Filtrat von der, beim Einengen der Lösung wieder auskrystallisirten Substanz, Brom nachzuweisen.

Gestützt auf diese Reaktionen, lässt sich an der mehr oder minder stark auftretenden Farbenwandlung sehr hübsch erkennen, inwieweit das Binitrobibromcymol von der Toluolverbindung gereinigt ist.

III. Nitrokörper vom Schmelzpunkt 89° C.

Leider erhielt ich denselben in so geringer Menge, dass ich nicht im Stande war durch genaue Analysen seine Identität festzustellen.

Bei einer nach Carius' Methode ausgeführten Brombestimmung hatte offenbar die Temperatur von 210° C. nicht zu einer völligen Zersetzung der Substanz hingereicht; es wurden **42,28**% Br gefunden.

Eine volumetrische Stickstoffbestimmung ergab für 0,1993 Gr. Substanz bei 739 mm. Druck und 17° C. 7,7 cbcm., entsprechend 0,00867 Gr. oder **4,35**% N.

Mononitrobibromcymol erfordert 4,16, Mononitrobibromtoluol 4,75% Stickstoff.

Sehr wohl denkbar ist es, dass wir hier dasselbe Mononitrobibromtoluol vor uns haben, das von Wroblewsky durch Nitriren des aus Orthobromtoluol dargestellten Bibromtoluol erhalten ist,[1]) zum Wenigsten stimmt der Schmelzpunkt und der äussere Habitus vollkommen auf die von Wroblewsky gegebene Beschreibung.

Was die Darstellung des Körpers anlangt, glaube ich, dass derselbe in grösserer Menge beim Nitriren mit rauchender Salpetersäure allein gewonnen werden kann, und dass die erwähnten haarförmigen Nadeln, die aus der salpetersauren Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser krystallisirten, nichts Anderes, als eben dieser Körper waren.

[1]) Zeitschr. Chem. 1870, 239. — Bull. soc. chim. (2) 14, 296.

Die weiteren Untersuchungen werden über diese Fragen entscheiden.

Der Körper ist in Weingeist, Petroleumäther und Eisessig löslicher als die beiden andern.

Einwirkung bromeintauschender Agentien auf Binitrobibromcymol und Binitrobibromtoluol.

Treten in halogenisirte aromatische Kohlenwasserstoffe Nitrogruppen ein, so wird bekanntlich unter Umständen ein Halogenatom — oder in gewissen Fällen eine Nitrogruppe — beweglich, und es können dafür nun andere einwerthige Reste wie OH, SH, NH_2 etc. eingeführt werden. Es war daher zur Erkennung des chemischen Charakters der neudargestellten Nitrokörper von vorwiegendem Interesse, zu erfahren, inwieweit diese Regel auch hier zutreffend sein würde. Ich stellte in dieser Richtung dreierlei Versuche an:

I. Einwirkung von Natronlauge.

Uebergiesst man Binitrobibromtoluol mit alkoholischer Natronlösung, so tritt fast momentan eine Gelbfärbung ein, die nach längerer Zeit, besonders beim Erwärmen, durch Rothbraun in Schwarzbraun übergeht, während sich die Substanz schwärzt und zum grössten Theil ungelöst bleibt. Ich erhitzte mehrere Tage auf dem Wasserbad am Rückflusskühler, verjagte aus der mit Wasser versetzten filtrirten Lösung den Weingeist und prüfte mit Silbernitrat: es trat eine deutliche Bromreaktion ein. Ein anderer Theil des Filtrats schied beim Uebersättigen mit Salzsäure braune Flocken aus, aber in so geringer Menge

und so unreinem Zustande, dass daraus weder durch wiederholtes Auflösen in Alkalicarbonat und Fällen mit Salzsäure, noch durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether ein reines Produkt erhalten werden konnte.

Nicht besser verlief der analoge Versuch mit dem Binitrobibromcymol, nur war die Verschmierung hier nicht so arg, dafür aber wie es schien, die Einwirkung noch geringer, wenigstens erhielt ich beim Uebersättigen mit Salzsäure nur eine geringe harzige Ausscheidung; auch tritt beim Uebergiessen des Binitrobibromcymol in der Kälte keine Farbenveränderung ein.

Auch ein Versuch, Sodalösung an Stelle von Natronlauge zu verwenden, wie es mit Erfolg bei den analogen Substitutionsprodukten des Benzols geschieht, führte zu keinem positiven Resultat.

2. Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

Hatte schon bei dem eben beschriebenen Versuch das Binitrobibromtoluol reaktiver zu sein geschienen als das Cymolderivat, so wurde dies durch folgenden Versuch noch wahrscheinlicher gemacht:

0,3 Gr. des Binitrobibromtoluol wurden mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak in eine Röhre eingeschmolzen und etwa 20 Stunden im Wasserbade erhitzt, wodurch die Flüssigkeit eine gelbbraune Farbe annimmt. Eine Probe derselben schied beim Versetzen mit Wasser wieder unveränderte Substanz aus; die davon abfiltrirte Flüssigkeit zeigte auf Zusatz von Silbernitrat deutliche Bromreaktion. Es schien also eine Einwirkung stattgefunden zu haben, aber nur in sehr geringem Maasse. Die Röhre wurde wieder zugeschmolzen und etwa 10 Wochen stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich einige kleine, tafelförmige, farblose harte Krystalle an den Wandungen der Röhre abgesetzt. Dieselben waren in Wasser

und in Salzsäure unlöslich, in Aether, Alkohol und Eisessig hingegen löslich, ohne dass diese Lösungen eine Bromreaktion zeigten; ihr Schmelzpunkt lag über 340° C., auf dem Platinblech aber erhitzt schmolzen und verpufften sie.

Eine zweite Probe des Toluolderivates, 1 Gr., wurde mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr etwa 10 Stunden bei 140—150° C. erhitzt, dann die dunkelbraun gewordene weingeistige Lösung mit Wasser verdünnt, von der dadurch gefällten unzersetzten Substanz abfiltrirt, zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade erwärmt und mit Salzsäure angesäuert. Es schieden sich braune Flocken aus, die aber wegen ihrer geringen Menge nicht rein zu erhalten waren. Immerhin aber muss hiernach die Annahme als berechtigt erscheinen, dass eine geringe Reaktion in dem gewünschten Sinne stattgehabt hat, während dies bezüglich des Nitrobromcymol nicht constatirt werden konnte. Eine Probe desselben mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr zwei Tage im Wasserbade erhitzt gab eine kaum merkliche Bromreaktion, während unveränderte Substanz wieder auskrystallisirte. Auch nach etwa 8stündigem Erhitzen im Explosionsofen bis auf 140—150° C. war keine weitere Veränderung eingetreten. Ich steigerte die Temperatur nun noch bis auf 196° C.: die Substanz war dadurch vollständig gelöst, die Lösung hatte eine hellbraune Farbe angenommen und zeigte schwache Bromreaktion, beim langsamen Verdunsten an der Luft aber krystallisirte anfangs die ursprüngliche Substanz wieder aus, später setzte sich eine braune zähe Masse ab, die sich nicht zum Krystallisiren bringen liess, wahrscheinlich aber nur verschmierte Substanz war. Eine Prüfung durch Uebersättigen mit Salzsäure war nicht ausführbar, weil beim Verdünnen der Lösung mit Wasser die Substanz in so fein vertheiltem Zustande sich ausschied, dass sie stets ganz und gar mit durchfiltrirte.

3. Einwirkung von Anilin.

Glücklicher als mit Natron und Ammoniak verliefen die Versuche mit Anilin. 1 Gr. Binitrobibromtoluol wurde mit überschüssigem Anilin in einem Kölbchen zwei Stunden auf dem Drahtnetz am Rückflusskühler gekocht, dann das überschüssige Anilin grösstentheils verjagt und der Inhalt des Kölbchens in eine Krystallisirschale gegossen. Beim Erkalten krystallisirt dann ein Körper, der, zwischen Fliesspapier abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, in wunderschönen orangerothen, centimeterlangen Nadeln erhalten wurde, die den Schmelzpunkt 116° C. zeigen. In der alkoholischen Mutterlauge war noch etwas unzersetzte Substanz enthalten, ich erhitzte daher bei einer Wiederholung des Versuches zum Zweck der Darstellung grösserer Mengen des Körpers 3—4 Stunden, es zeigte sich aber da, dass neben dem rothen Körper eine nicht unbeträchtliche Menge eines blauen, an der Luft Bronzefarbe annehmenden, in Alkohol mit schön violett-rother Farbe löslichen Farbstoffes gebildet war, von welchem der rothe Körper durch Auslaugen mit Aether, der den Farbstoff nicht löst, leicht getrennt werden kann. Man muss hiernach annehmen, dass die rothe Verbindung durch weiteres Erhitzen mit Anilin wieder zersetzt wird.

Die Verbrennungen und Stickstoffbestimmungen des Körpers wurden in derselben Weise, wie bei den Nitrokörpern geschehen, vorgenommen; die Brombestimmungen hingegen wurden nach der Carius'schen Methode ausgeführt. Die Oxydation geht dabei ziemlich leicht von Statten, eine Temperatur von 150° C. ist vollkommen ausreichend; beim Erhitzen auf nur 115° und 125° C. hingegen wurden 4,5 und 2,5% Br bezw. zu wenig gefunden.

1. 0,2005 Gr. Substanz ergab:
   0,3313 Gr. CO_2 = 0,09035 Gr. C = 45,06% C.
   0,0603 Gr. H_2O = 0,0067 Gr. H = 3,34% H.
2. 0,1910 Gr. Substanz ergab:
   0,3120 Gr. CO_2 = 0,08509 Gr. C = 44,55% C.
   0,0656 Gr. H_2O = 0,00729 Gr. H = 3,81% H.
3. 0,2038 Gr. Substanz lieferte bei 20° C. und 741 mm. Barometerstand:
   21,3 cbcm. N = 0,0237563 Gr. N = 11,66% N.
4. 0,1725 Gr. Substanz lieferte bei 20° C. und 735 mm. Druck:
   18,8 cbcm. N = 0,02079 Gr. N = 12,05% N.
5. 0,1002 Gr. Substanz gab bei 17° C. und 738 mm. Druck:
   10,1 cbcm. N = 0,0113813 Gr. = 11,36% N.
6. 0,1909 Gr. Substanz ergab:
   0,1031 Gr. AgBr = 0,1031 Gr. Br = 22,99% Br.
7. 0,1559 Gr. Substanz ergab:
   0,0832 Gr. AgBr = 0,0354 Gr. = 22,77% Br.

Diese Zahlenwerthe führen uns zur Annahme eines Binitrobromtoluylanilin:

Berechnet auf Binitrobromtoluylanilin:		Gefunden:		
C	44,32%	45,06%	44,55%	
H	2,84 „	3,34 „	3,81 „	
N	11,93 „	11,66 „	12,05%	11,36%
Br	22,73 „	22,77 „	22,99%	

Uebereinstimmend mit dieser seiner durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung zeigt der Körper, aus Alkohol krystallisirt, eine ganz ausserordentliche Aehnlichkeit mit dem Binitrophenylanilin, $N\begin{cases}C_6H_3(NO_2)_2\\C_6H_5\\H\end{cases}$, dem er auch seiner Entstehungsweise nach analog ist.

Das Binitrobromtoluylanilin $N\begin{cases} C_6H(CH_3)(NO_2)_2Br \\ C_6H_5 \\ H \end{cases}$

ist unzersetzt sublimirbar, im Wasser unlöslich, in Aether, Eisessig und heissem Alkohol gut, in kaltem Alkohol weniger gut löslich. Es krystallisirt aus Aether entweder in derselben Form wie aus Weingeist oder in wohlausgebildeten Krystallen von säulenförmigem Habitus, welche dem klinorhombischen System anzugehören scheinen. Auch beim Uebergang aus dem geschmolzenen in den festen Zustand erhält man es häufig krystallisirt.

Durch Kochen mit Natronlauge wird das Binitrobromtoluylanilin nur schwierig zersetzt; übersättigt man die alkalische Lösung mit Salzsäure, so scheiden sich braune Flocken aus, die zweifellos das betreffende Binitrobromkresol darstellen.

Bezüglich der Reindarstellung des Körpers sei noch bemerkt, dass er sich vom Binitrobibromtoluol — falls die Reaktion noch nicht ganz beendet war — sehr leicht vermittelst seiner viel geringeren Löslichkeit in kaltem Alkohol, von dem violetten Farbstoff — falls das Erhitzen zu lange fortgesetzt wurde — durch seine Löslichkeit in Aether trennen lässt, in welchem der Farbstoff absolut unlöslich ist.

Der analoge Versuch mit dem Binitrobibromcymol wurde in genau der nämlichen Weise angestellt, es krystallisirte aber nach 3stündigem Erhitzen die Substanz vollkommen unverändert wieder aus, es wurde dann noch sieben bis acht Stunden ununterbrochen gekocht, ohne dass das Resultat ein anderes geworden wäre.

Um dieses so sehr interessante verschiedene Verhalten der beiden Nitrokörper mit unumstösslicher Sicherheit festzustellen, wiederholte ich beide Versuche nochmals nebeneinander unter ganz gleichen Verhältnissen:

1 Gr. von jeder Substanz wurde in einem kleinen

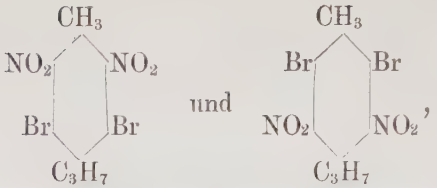
Kölbchen mit 5—6 Gr. Anilin 6 Stunden im v. Babo'schen Luftbad am Rückflusskühler gekocht. Während dabei das, das Binitrobibromtoluol gelöst enthaltende Anilin sich immer dunkler und dunkler färbte, trat bei dem Versuch mit dem Cymolderivat keine andere Farbenveränderung ein, als sie Anilin beim Kochen für sich auch allmälig erleidet. Nach dem Erkalten wurden die anilinischen Flüssigkeiten mit Wasser ausgeschüttelt, abfiltrirt und die wässrige Lösung eingeengt; dieselbe gab bei dem Versuch mit dem Toluol einen starken Niederschlag von Bromsilber, bei dem andern Versuch hingegen nur eine schwache Trübung, die wohl dadurch erklärt werden darf, dass die angewandte Substanz nicht absolut rein vom Binitrobibromtoluol gewesen ist. — Die ausgeschüttelten Flüssigkeiten wurden einer Destillation mit Wasserdampf unterzogen: es ging natürlich in beiden Fällen das Anilin über, während in einem Fall unveränderte, nur wenig verschmierte Substanz, im andern Fall der auf Seite 23 erwähnte Farbstoff zurückblieb. Binitrobromtoluylanilin war nicht vorhanden, und es kann dies auch durchaus nicht befremden, da dasselbe ja bei zu langem Erhitzen in den Farbstoff zersetzt wird und wir 6 Stunden lang erhitzt haben.

Binitrobibrom-toluol und -cymol unterscheiden sich durch diese Reaktion mit Anilin so haarscharf von einander, dass man einerseits binitrobibromtoluolhaltiges Binitrobibromcymol durch Kochen mit Anilin rein erhalten, andererseits, wie ich selbst ausführte, Binitrobromtoluylanilin aus binitrobibromcymolhaltigem Binitrobibromtoluol darstellen kann, ohne eine Störung der Reaktion befürchten zu müssen. Wenn man bedenkt, wie schwierig es ist, die beiden Nitrokörper durch fraktionirtes Krystallisirenlassen von einander rein zu erhalten, so kann dies nicht ohne praktische Bedeutung erscheinen.

Theoretischer Rückblick.

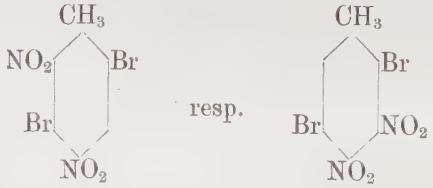
Fragen wir nun nach einer Erklärung für eine so auffallende Verschiedenheit im chemischen Verhalten zweier ihrer Zusammensetzung nach so ähnlicher Körper, wie das Binitrobibromtoluol und Binitrobibromcymol, so wird dieselbe kaum in dem Vorhandensein resp. Fehlen der Propylgruppe im einen und andern Fall, sondern vielmehr in einer verschiedenen **Gruppirung** der Nitrogruppen und Bromatome unter einander zu suchen sein: Nun ist aber wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass bei der Nitrirung eine Umlagerung der Bromatome nicht stattgefunden hat, dass also die Stellung der Bromatome in beiden Nitrokörpern die gleiche ist; es kann sich daher nur um eine verschiedenartige Stellung der Nitrogruppen handeln, und dafür gibt es nur die eine Annahme, dass im Binitrobibromtoluol die eine Nitrogruppe an die Stelle getreten ist, welche zuvor die Propylgruppe inne hatte.

Wenn wir dies als Voraussetzung hinstellen, so ist es möglich, durch weitere Deduktionen, — immer gestützt auf die Thatsache, dass im Binitrobibromtoluol ein, im Binitrobibromcymol kein Bromatom beweglich ist, — einen Schluss auch auf die Stellung der Bromatome zu ziehen. Wir gehen dabei von der Annahme aus, dass ein Bromatom in einem Benzolkern Reaktionsfähigkeit stets dann und nur dann besitzt, wenn, wie im α-Binitrochlor- und -Brombenzol der Fall, dasselbe zu einer Nitrogruppe in Ortho- und zugleich zu einer zweiten in Parastellung befindlich ist. Die Stellungen:

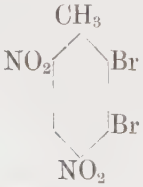


welche der im α-Binitrochlorbenzol gleichen, sind dann der Unbeweglichkeit des Broms im Binitrobibromcymol halber ausgeschlossen und es bleiben nur noch die beiden unsymmetrischen Stellungsarten möglich.

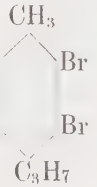
Nun wird anderseits durch die thatsächliche Beweglichkeit eines Bromatomes im Binitrobibromtoluol die Annahme nothwendig, dass in diesem Körper ein Bromatom die Ortho- und Parastellung den beiden Nitrogruppen gegenüber einnimmt, und diese Bedingung wird nicht erfüllt, wenn die Lagerung:



sondern nur, wenn sie diese ist:



Die Constitution des Bibromcymol's würde demnach in dieser Formel Ausdruck finden:



Im Uebrigen sei bemerkt, dass die vorstehenden Betrachtungen nicht bestimmt sind, die Frage wegen der Constitution des Bibromcymol's zu entscheiden, vielmehr ein interessantes Beispiel dafür abgeben sollen, wie wir mit Hülfe unserer Theorie praktische Schlussfolgerungen aus scheinbar entfernt liegenden Dingen zu ziehen vermögen. Ein Triumpf der Theorie würde es sein, wenn durch die weiteren Untersuchungen die obige Strukturformel Bestätigung finden sollte.

Sulfonirung des Bibromcymol.

Behandelt man Bibromcymol mit gewöhnlicher englischer Schwefelsäure, so wird diese wohl allmälig dunkler gefärbt, die Substanz geht aber nicht in Lösung und es tritt weder bei mehrwöchentlichem Stehen, noch beim Erwärmen eine Reaktion ein. Anders verhält sich Nordhäuser rauchende Schwefelsäure, schon in der Kälte nimmt dieselbe sehr bald eine dunkel-violett-rothe Farbe an und die Substanz geht allmälig — bei einem Versuch mit 2 Gr. im Verlauf von 2 Tagen — in Lösung. Wurde diese Lösung mit 4 – 8 Theilen Wasser verdünnt und kalt stehen gelassen, so krystallisirten wunderschöne breite, lange, nach dem Umkrystallisiren farblose Nadeln aus.

Ich ging nun an eine Darstellung dieses Körpers in grösserer Menge. Dieselbe gelingt am Besten, wenn man etwa gleiche Theile Nordhäuser und sogenannte krystallisirte Schwefelsäure anwendet. Ein Erwärmen habe ich nicht für nothwendig befunden, dagegen ist ein häufiges Durchschütteln der Flüssigkeit anzurathen. Nach 8 Tagen war die angewandte Menge von etwa 50 Gr. vollkommen gelöst. Die grösste Schwierigkeit bei der Darstellung beruht in dem Zusatz der richtigen Menge Wasser. Wurde zuviel davon zugesetzt, so schied sich der Körper emulsionsartig aus und war dann auf keine Weise weder zum Absitzen zu bringen, noch von der Flüssigkeit abzufiltriren: Wurde andrerseits zu wenig Wasser zugesetzt, so dass nicht gleich etwas auskrystallisirte, so war dies auch bei weiterem Zusatz nicht mehr zu erreichen, sondern es

schied sich höchstens ein schwarzer Schlamm ab, der mit Wasser wieder eine Emulsion gab. Etwa 4 Volumtheile Wasser auf 1 Volumtheil Säure scheint das richtige Verhältniss zu sein. Es scheidet sich dann beim Erkalten ein Krystallbrei aus, der durch schmierige schwarze Masse recht verunreinigt ist. Er wurde über Glaswolle abgesaugt und zwischen Fliesspapier abgepresst, dieses dann getrocknet, der Körper davon abgeschabt und aus Aether umkrystallisirt. Er wurde so in farblosen, rhombischen (?) Tafeln gewonnen, die bei 126° C. schmelzen, und schon in geringer Hitze unzersetzt sublimiren. In Wasser und Weingeist ist die Substanz in jedem Verhältniss, in Eisessig und Aether etwas minder aber immerhin leicht löslich, in Benzol sowie in verdünnter Schwefelsäure dagegen unlöslich; sie wird deswegen auch aus ihrer wässrigen Lösung durch Schwefelsäure gefällt. Löst man sie in Wasser und setzt so lange tropfenweise Schwefelsäure hinzu, als der entstehende Niederschlag wieder aufgelöst wird, so bekommt man nach dem Erkalten blättrige Krystallaggregate. Beim langsamen Verdunsten seiner weingeistigen Lösung wurde der Körper in dicken zugeschärften Prismen von 3—4 cm. Länge erhalten.

Der Analyse setzt der Körper einen ganz ausserordentlichen und geradezu unbegreiflichen Widerstand entgegen. Zwei miteinander stimmende Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen zu bekommen war mir nicht möglich. Ich fand durch Verbrennen mit chromsaurem Blei in einem Fall 26,18% C und 4,23% H, im andern Fall 23,32% C und 4,11% H, obgleich beide Mal keine Fehlerquelle entdeckt werden konnte. Bibromcymolsulfonsäure hingegen erfordert 32,26% C. Ebensowenig vermochte ich durch Schmelzen der Substanz mit Soda-Salpeter sowohl im Tiegel als auch — trotz aller beobachteten Sorgfalt — im Verbrennungsrohr auch nur eine Spur von Schwefel nachzuweisen, während nach der Carius'schen Bestimmungsme-

thode bei hinreichend hoher Temperatur (230° C.) übereinstimmende Resultate erhalten wurden. Brom ist das einzige Element, das nach der gewöhnlichen Methode bestimmt werden konnte.

1. 0,1692 Gr. Substanz ergab
   0,1030 Gr. $BaSO_4$ = 0,0141 Gr. S = 8,33% S.
2. 0,1816 Gr. Substanz lieferte
   0,1130 Gr. $BaSO_4$ = 0,01552 Gr. S = 8,55% S.
3. 0,2208 Gr. Substanz ergab nach dem Glühen mit Aetzkalk und Fällen als AgBr:
   0,2252 Gr. AgBr = 0,0958 Gr. Br = 43,39% Br.

Berechnet auf Bibromcymolsulfonsäure:		Gefunden:	
C	32,26%	—	—
H	3,23 „	—	—
S	8,60 „	8,55%	8,33%
Br	43,01 „	43,39 „	

So sehr auf der einen Seite dieses Resultat der Analysen durch die Eigenschaften des Körpers, insbesondere durch sein Salzbildungsvermögen, bestätigt wird, so sonderbar erscheint anderseits seine grosse Flüchtigkeit und seine Löslichkeit in Aether, Eigenheiten, welche keiner der bislang bekannten Sulfonsäuren zukommen.

Die Lösungen der Bibromcymolsulfonsäure reagiren scharf sauer und entwickeln aus Kaliumcarbonatlösung Kohlensäure, während das sulfonsaure Kalium, das sehr wohl in Wasser, nicht aber in Salzlösungen löslich ist, ausgesalzen wird, sobald Kaliumcarbonat im Ueberschuss vorhanden. In gleicher Weise wird auch Chlorbariumlösung durch die freie Säure unter Abscheidung des Bariumsalzes gefällt; dieselbe muss also eine sehr starke Säure sein, da sie sogar im Stande ist, die Salzsäure aus ihren Salzen zu verdrängen.

Bibromcymolsulfonsaures Barium.

Man erhält dasselbe direkt, wenn man die Säure mit einem kleinen Ueberschuss von Aetzbaryt in ziemlich viel Wasser löst, Kohlensäure einleitet, filtrirt und das Filtrat etwas einengt. Das Salz, welches im Wasser ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt dann schon aus verdünnter Lösung in rhomboëderartig gruppirten Kryställchen.

Eine Bariumbestimmung des Salzes durch Auflösen desselben in Wasser, Fällen und Wägen als Bariumsulfat ergab für 0,5504 Gr. 0,1527 Gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0898 Gr. oder 16,31% Ba.

Gefunden.	Berechnet auf $[C_6H(CH_3)\ (C_3H_7)Br_2(SOO)]_2Ba$
16,31% Ba	15,59% Ba.

Bibromcymolsulfonsaures Kalium.

Dieses Salz wird am Einfachsten dargestellt durch Zusatz der festen oder in Wasser gelösten Säure zu überschüssiger Kaliumcarbonatlösung, aus welcher es sich sehr schnell ausscheidet. Abfiltrirt, zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt, stellt es schneeweisse, kleine, excentrisch gruppirte und flockenartig ausgeschiedene Nädelchen dar.

Bibromcymolsulfonsaures Natrium.

Ist in derselben Weise darstellbar wie das vorige Salz, ist aber viel ansehnlicher als dieses: es bildet nadlige Krystallagregate von halbkugelförmigem Aeussern.

Bibromcymolsulfonsaures Kupfer.

Ist am Einfachsten darzustellen durch Vermischen der Lösungen der berechneten Mengen von Kupfervitriol und sulfonsaurem Baryt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen und das Filtrat zur Krystallisation eingeengt. Das Salz schied sich in kleinen blassblauen Täfelchen aus.

Bibromcymolsulfonsaures Silber.

Bei Weitem schöner als alle übrigen Salze. Es ist aber sehr schwierig darstellbar, da es sich, besonders in Lösung, ausserordentlich leicht zersetzt auch bei Abhaltung des Lichts. Es wurde dargestellt durch Vermischen einer concentrirten Lösung der Säure mit concentrirter überschüssiger Silbernitratlösung, Abfiltriren und Abpressen des ausgeschiedenen Salzes und Umkrystallisiren aus Wasser. Es stellt wunderschöne grauweisse silberglänzende Nadeln dar.

Die der vorstehenden Abhandlung zu Grunde liegenden Untersuchungen wurden im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt unter der Leitung des Herrn Professor Dr. A. Claus.

Möge es mir erlaubt sein, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die mir bei meinen Arbeiten stets gewährte freundliche Unterstützung an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., März 1881.

D. V.